

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/33654 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09692

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON ANDRIAN, Stefanie [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 19, 70735 Fellbach (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Oktober 2000 (04.10.2000)

(74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, 40593 Düsseldorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(30) Angaben zur Priorität:

199 52 384.3 30. Oktober 1999 (30.10.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Leo-Brandt-Strasse, 52428 Jülich (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

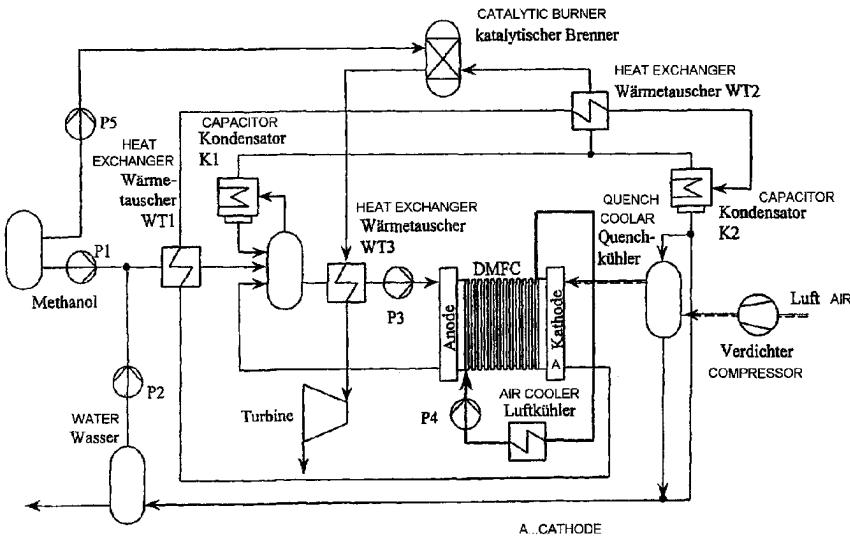
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OPTIMISATION OF THE OPERATING PARAMETERS OF A DIRECT METHANOL FUEL CELL SYSTEM

(54) Bezeichnung: OPTIMIERUNG DER BETRIEBSPARAMETER EINES DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLEN-SYSTEMS



WO 01/33654 A1



(57) Abstract: The invention relates to a method for optimising the operating parameters (cathode pressure and operating temperature) in a low temperature fuel cell. The parameters are selected in such a way that the system efficiency that can be maximally achieved in practical operation is essentially achieved and that waste heat is produced by the fuel cell so that no external heat supply is required for operation. The method relates to the operation with liquid fuel. The waste heat produced by the fuel cell amounts to not more than half of the electric energy produced by the fuel cell.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Optimierung der Betriebsparameter Kathodendruck und Betriebstemperatur in einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle. Die Parameter werden so gewählt, dass einerseits der in der Praxis maximal erzielbare Systemwirkungsgrad im wesentlichen erreicht und andererseits durch die Brennstoffzelle Abwärme erzeugt wird, so dass für den Betrieb keine externe Wärmezufuhr erforderlich ist. Das Verfahren bezieht sich auf den Betrieb mit flüssigem Brennstoff. Die durch die Brennstoffzelle erzeugte Abwärme beträgt maximal die Hälfte der durch die Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Energie.

Optimierung der Betriebsparameter eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems

Die Erfindung betrifft einen Brennstoffzellenstapel, bei dem mehrere Brennstoffzellen mechanisch und elektrisch miteinander verbunden sind.

- 5 Aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 sind Brennstoffzellen bekannt, die eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode aufweisen. In einen an die Kathode angrenzenden Kanal oder Raum wird ein Oxidationsmittel (z. B.
- 10 Luft) und in einen an die Anode angrenzenden Kanal oder Raum wird Brennstoff (z. B. Wasserstoff) zugeführt.

Die Betriebsmittel gelangen zu den Elektroden und reichern sich hier ab. Anschließend treten die abgereicherten Betriebsmittel wieder aus und werden aus der Brennstoffzelle herausgeleitet.

- 15

An der Anode der aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1 bekannten Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen.

- 20 Die Protonen passieren die Membran (Elektrolyten) und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. An der Anode werden die Elektronen freigesetzt und an der Kathode verbraucht und so elektrische Energie erzeugt.

25

Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle hängt u. a. von den Betriebsbedingungen ab. Hierzu gehören insbesondere der auf der Anoden- und Kathodenseite herrschende Druck, die Temperatur sowie die eingesetzten Betriebsmittel.

- 30

Um zu guten Leistungen einer Niedertemperatur-Brenn-

stoffzelle zu gelangen, die mit flüssigem Brennstoff wie Methanol betrieben wird, ist es bekannt, den Druck auf der Anoden-, Kathodenseite sowie die Temperatur so einzustellen, daß die durch die Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung maximal ist.

Der vorgenannte Ansatz läßt allerdings unberücksichtigt, daß die Maximierung der erzeugten elektrischen Leistung keineswegs einen optimalen Wirkungsgrad zur Folge hat. Es ist nämlich zu berücksichtigen, welche Leistungen erbracht werden müssen, um die Brennstoffzelle zu betreiben. So muß zur Erzeugung eines Überdruckes auf der Kathoden- oder Anodenseite eine Pumpleistung erbracht werden. Eine solche aufzuwendende Leistung ist unter anderem von der erzeugten elektrischen Leistung abzuziehen, um die von der Brennstoffzelle erzeugte Nettoleistung zu ermitteln.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Einstellung von Betriebsbedingungen bei einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle, so daß ein leistungsfähiger Betrieb einer Brennstoffzelle möglich ist.

25

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des ersten Anspruches gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

30

Verfahrensgemäß werden der Druck auf der Kathodenseite sowie die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstapels so eingestellt, daß die Brennstoffzelle Abwärme erzeugt und zugleich ein Systemwirkungsgrad erzielt wird, der im wesentlichen

dem maximal in der Praxis erreichbaren entspricht.

Unter Druck auf der Kathodenseite wird der Druck verstanden, der im Kathodenraum einer Brennstoffzelle 5 herrscht. Der Kathodenraum ist der Raum, in dem sich eine Kathode befindet.

Unter Betriebstemperatur ist die mittlere Temperatur in einer Brennstoffzelle bzw. im Brennstoffzellenstapel zu 10 verstehen, die während des Betriebes herrscht.

Unter Systemwirkungsgrad η wird die Nettoleistung dividiert durch den Stofffluß an Brennstoff (Molmenge pro Zeiteinheit) sowie dividiert durch den unteren 15 Heizwert des eingesetzten Brennstoffes verstanden. Der untere Heizwert H_u ist die Energie, die freigesetzt wird, wenn der Brennstoff in der Brennstoffzelle vollständig in dampfförmiges Wasser umgesetzt wird.

20 Unter Nettoleistung P_{netto} wird die erzeugte elektrische Leistung der Brennstoffzelle abzüglich der Leistung, die für den Betrieb der Brennstoffzelle aufgewendet werden muß, verstanden.

25 Unter Abwärme wird die von der Brennstoffzelle erzeugte Energie abzüglich der von der Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Energie abzüglich der Wärmeenergie, die von der Brennstoffzelle aufgewendet wird, um die Betriebstemperatur zu halten bzw. zu erreichen sowie 30 abzüglich der aufgewendeten Verdampfungsenthalpie für das auf der Kathodenseite anfallende Wasser verstanden. Die Abwärme ist im Ergebnis die Wärmemenge, die von der Brennstoffzelle an die Umgebung abgegeben wird.

35 Das Verfahren betrifft eine Brennstoffzelle, die mit

flüssigem Brennstoff betrieben wird.

Verfahrensgemäß sind die Parameter Druck auf der Kathodenseite sowie Betriebstemperatur insbesondere so
5 einzustellen, daß

1. Abwärme erzeugt wird und diese den halben Wert der durch die Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Leistung nicht übersteigt. Beträgt die durch die 10 Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung beispielsweise 80 KW, so liegt die Abwärme zwischen 0 und 40 KW.
- 15 2. Druck und Temperatur so gewählt sind, daß der in der Praxis erzielbare maximale Systemwirkungsgrad η_{System} zu wenigstens 90 % erreicht wird.

Abwärme sinkt mit steigender Spannung, während die Leistung ansteigt. Zweckmäßig wird daher eine Zellspannung vorgegeben. Diese beträgt regelmäßig um die 20 500 mV. Die übrigen Einstellungen werden dann bezogen auf die konstante Zellspannung ermittelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik den wesentlichen Vorteil auf, daß bei 25 der Optimierung von Druck und Temperatur insbesondere auch die Abwärme berücksichtigt wird. Wird durch die Brennstoffzelle keine Abwärme erzeugt, so muß der Brennstoffzelle für den Betrieb externe Wärme zugeführt 30 werden. Ein energetisch sinnvoller Betrieb ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Erfindungsgemäß wird folglich ein energetisch sinnvoller Betrieb sichergestellt.

35 Ferner wird durch die Erfindung der Systemwirkungsgrad

berücksichtigt. Auch auf diese Weise wird sichergestellt, daß die Betriebstemperatur und der Kathoden-druck in verbesserter Weise gegenüber dem eingangs genannten Stand der Technik eingestellt werden.

5

Es hat sich ferner gezeigt, daß neben der Betriebstemperatur der Druck auf der Kathodenseite zur Erzielung optimaler Leistungen besonders wichtig ist. Verfahrensgemäß werden also die für den Betrieb einer Brennstoffzelle wesentlichen Parameter berücksichtigt. Auch aus diesem Grund ist das Verfahren besonders gut geeignet, um einen leistungsfähigen Betrieb einer Brennstoffzelle zu ermöglichen.

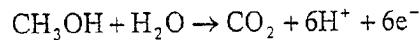
10 15 Die Grundlagen zur Erfindung werden nachfolgend näher erläutert.

Zur verfahrenstechnischen Modellierung des Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems wird das Bilanzierungsprogramm PROVISION der Firma SimSci verwendet.

20 Verschiedene Elemente ermöglichen es, verfahrenstechnische Schritte mit Bezug auf ihre Massen- und Energiebilanzen abzubilden und Fließbilder zu erstellen. Das Programm eignet sich ausschließlich für stationäre

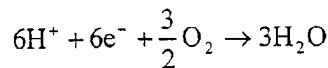
25 Prozeßbetrachtungen. Für die Brennstoffzelle wurde ein verfahrenstechnisches Ersatzschaltbild erstellt, das die Darstellung ihres Verhaltens im Zusammenwirken mit dem Gesamtsystem ermöglicht.

30 Ein flüssiges Methanol/Wassergemisch wird der Anode zugeführt. Das Methanol oxidiert an der Anode idealerweise bis zum Kohlendioxid:

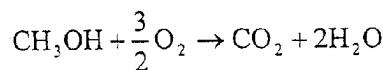


Bei der Kathodenreaktion reagieren die durch den

Elektrolyten gewanderten Protonen mit den Elektronen und dem Luftsauerstoff zu Wasser:



Daraus ergibt sich folgende Bruttoreaktion für die
5 Methanoloxidation (mit einer freien Reaktionsenthalpie $\Delta^\text{R}G$ von 685,3 kJ/mol und einer Ruheklemmspannung von 1,86 V bei flüssigen Produkten und gasförmigen Edukten):



10 Da die elektrochemische Oxidation von Methanol gehemmt ist, liegen die derzeitig erreichten Zellspannungen deutlich unter denen, die beim Einsatz von Wasserstoff in einer PEFC erzielt werden können. Ein weiteres Problem ist die Methanolpermeation durch den Elektrolyten mit anschließender Oxidation an der Kathode. Sie führt zu einer Mischpotentialbildung. Neben den Spannungsverlusten verursacht der Methanoldurchgang zusätzliche Wirkungsgradeinbußen, da die permeierte Methanolmenge nicht mehr zur Stromerzeugung zur Verfügung steht. Die Leistungswerte einer DMFC werden stark von der Betriebstemperatur und dem Druck beeinflußt. Ansteigende Temperaturen und höhere Sauerstoffpartialdrücke führen zu höheren Zellspannungen. Die Methanolpermeation nimmt allerdings auch mit steigender Temperatur zu.

15

20

25

Der prinzipielle Aufbau des System ist in Figur 1 dargestellt. Es handelt sich hierbei nicht um eine verfahrenstechnisch optimierte Schaltung. Dies ist aber
30 auch für die vorgestellte Betrachtungweise nicht erforderlich. Wasser und Methanol werden im vorgegebenen Mischungsverhältnis mit Pumpen P1 und P2 auf den

Betriebsdruck p_{BZ} der Zelle gebracht und im Wärmetauscher WT1 vorgewärmt. Dazu wird die Abwärme des Kathodenabgases genutzt. Das Brennstoffgemisch gelangt in einen Umwälztank und wird anschließend im Wärmetauscher

5 WT3 auf Betriebstemperatur gebracht. Die dazu notwendige Wärmemenge liefert die Abgaswärme nach dem katalytischen Brenner. Anschließend wird das Methanol/Wasser-Gemisch der Brennstoffzelle zugeführt. Eventuelle Druckverluste werden mit der Pumpe P3 ausgeglichen.

10 Im Anodenraum der Brennstoffzelle kommt es zur elektro-chemischen Umsetzung des Methanols. Die entstehenden Protonen permeieren durch die Membran zur Kathode. Das Kohlendioxid und andere eventuell entstandene Nebenprodukte verlassen mit dem überschüssigen, nicht genutzten Brennstoff den Anodenraum und gelangen wiederum in den Umwälztank. Hier wird die gasförmige Phase abgetrennt. Um das im Abgas enthaltene dampfförmige Methanol zurückgewinnen zu können, wird das Gasgemisch im

15 20 Kondensatabscheider K1 abgekühlt, und das anfallende Kondensat wieder dem Umwälztank zugeführt.

Figur 1 zeigt also eine Einrichtung für eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit flüssiger Brennstoffzufuhr. Kathodenseitig wird die zur Reaktion notwendige Umgebungsluft auf den Betriebsdruck p_{BZ} verdichtet und anschließend mit anfallendem Produktwasser in einem Quenchkühler bis zur Sättigung befeuchtet. Dabei wird die durch die Verdichtung stark erwärmte Luft unter die Zellen-Betriebstemperatur abgekühlt. Der Luftsauerstoff reagiert an der Kathode unter Aufnahme der Elektronen mit den durch die Membran permeierten Protonen zu Wasser. Die überschüssige Luft verlässt mit dem Reaktionswasser den Kathodenraum. Das Kathodenabgas wird schrittweise erst im Wärmetauscher WT2 und an-

schließend im Kondensatabscheider K2 abgekühlt. Das anfallende Kondensat wird teilweise zur Luftbefeuchtung eingesetzt. Die überwiegende Menge Wasser wird jedoch wieder als Ausgangsstoff verwendet und mit Methanol 5 gemischt der Brennstoffzelle zugeführt.

Die beiden Abgasströme, die die Kondensatabscheider K1 und K2 verlassen, werden gemischt und im Wärmetauscher WT2 vorgewärmt. Anschließend werden sie dem katalytischen Brenner zugeführt. Hier wird eventuell im Abgas enthaltenes Methanol, Kohlenmonoxid oder andere Kohlenwasserstoffverbindungen möglichst vollständig zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Um die dazu notwendige Betriebstemperatur T_{kat} des Katalysators zu erreichen, 10 muß gegebenenfalls zusätzliches Methanol zugeführt werden. Zum Abschluß wird die Druckenergie des Abgases nach dem Wärmetauscher WT3 in einer Entspannungsturbine genutzt. 15

Die Kühlung der Zelle erfolgt mit Wasser, das nach dem Austritt aus der Zelle in einem Luftkühler abgekühlt 20 wird. Zur vollständigen Bestimmung der Wärmeübertragung der im System verwendeten Wärmetauscher wird jeweils eine Grädigkeit von 5 K vorgegeben. Wärmeverluste 25 wurden nicht berücksichtigt, sämtliche Komponenten arbeiten adiabat. Weitere festgesetzte Randbedingungen sind:

Systemparameter	
Turbinenwirkungsgrad	50% (adiabat)
Pumpenwirkungsgrad	80%
Verdichterwirkungsgrad	60% (adiabat)
Druckverlust Wärmetauscher	20 mbar
Druckverlust Brennstoffzelle	50 mbar
Methanolkonzentration	1 M
water drag-Koeffizient	4 H ₂ O/H ⁺

Neben der Wärmebilanz des Brennstoffzellenstapels wird mit Hilfe des Systemwirkungsgrades auch die energetische Güte des Systems betrachtet. Der Systemwirkungsgrad
5 η_{System} setzt die elektrische Nettoleistung des Brennstoffzellenstapels ins Verhältnis zur insgesamt dem Prozeß zugeführten chemischen Energie:

$$\eta_{\text{System}} = \frac{P_{\text{netto}}}{n_{\text{Methanol}} \cdot H_u, \text{Methanol}} \quad \text{mit } H_u, \text{ Methanol}$$

= 638,5 kJ/mol

10 Bei der Angabe von absoluten Leistungswerten beziehen sich diese stets auf eine dem System zugeführte Methanolmenge von 1 kmol/h (ohne die zusätzlich erforderliche Methanolmenge für den katalytischen Brenner).

15 Bei den durchgeföhrten Berechnungen zeigte sich, daß sich aus der Wärmebilanz des Brennstoffzellenstapels (Stack) Einschränkungen für den Betriebsbereich einer DMFC mit flüssiger Brennstoffzufuhr ergeben. Der Spannungswirkungsgrad η_v einer Brennstoffzelle gibt an,
20 in welchem Verhältnis die chemische Energie des Brennstoffgemisches in elektrische Leistung P_BZ und in Wärme umgewandelt wird. Die Abwärme macht in der Regel beim Brennstoffzellenbetrieb eine Zellenkühlung erforderlich. Die entstandene Wärme wird aber auch teilweise

mit dem Abluftstrom abgeführt. Die Wärmemenge, die von der Abluft aufgenommen werden kann, wird von dem Zustand bestimmt, mit dem die Luft in die Zelle eintritt und diese wieder verläßt. Dies kann zu Problemen 5 beim Wärmemanagement von DMFC-Brennstoffzellenstapels mit flüssiger Brennstoffversorgung führen. Kathodenseitig verdampft nicht nur das Reaktionswasser, sondern auch das durch die Membran permeierende Wasser in der überschüssigen Luft und liegt beim Austreten aus 10 der Zelle nur zu geringen Mengen flüssig vor. Wenn die für die Phasenwechsel erforderliche Verdampfungsenthalpie nicht mehr vollständig durch die Zellenabwärme abgedeckt werden kann, müßte dem Brennstoffzellenstapel Wärme zugeführt werden, um ihn auf Betriebstemperatur 15 zu halten.

Figur 2 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der elektrischen Bruttoleistung der Zelle und der Abwärme. Mit zunehmender Zellspannung steigt die Bruttoleistung 20 linear und sinkt die Abwärme (Definition: $Q<0$ entspricht einer Wärmeabgabe). Für die hier vorgestellte Basisschaltung und den entsprechenden Betriebsparametern, ist die kritische Zellspannung, ab dem dem Brennstoffzellenstapel Wärme zugeführt werden muß, 420 25 mV.

Figur 2 zeigt den Zusammenhang der elektrischen Bruttoleistung und der Abwärme eines Stapels an Direkt-Methanol-Brennstoffzellen bei folgenden Betriebsbedingungen: $T_{Bz}=85^{\circ}\text{C}$, $p_{Bz}=1,5$ bar, 1 M Methanol, 30 Luftzahl $\lambda=2,5$, $\text{H}_2\text{O}_{\text{perm}}/\text{H}^{+}=4$ ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation von der Anode zur Kathode. Der Wärmehaushalt des Brennstoffzellenstapels wird 35 demnach von mehreren Parametern beeinflußt. Betrachtet

werden im folgenden die Brennstoffzellen-Betriebstemperatur T_{BZ} , der Betriebsdruck p_{BZ} , das Luftverhältnis λ ($\lambda = n_L/n_{L,\text{stöch.}}$) und die Methanolpermeation. Der Betriebsdruck ist hier der auf der Anoden- bzw.

5 Kathodenseite herrschende Druck

($P_{\text{Betrieb}} = P_{\text{Kathodenseite}} = P_{\text{Anodenseite}}$). Für $\lambda = 1$ wird gerade die stöchiometrische erforderliche Luftmenge zugeführt. Bei Luftüberschuß ergibt sich folgende Gesamtreaktionsgleichung: $\text{CH}_3\text{OH} +$

10 $(3/2)\lambda\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + (\lambda - 1)(3/2)\text{O}_2$. In den durchgeföhrten Berechnungen bezieht sich λ immer auf die in der Brennstoffzelle umgesetzte Methanolmenge. Hierbei wird sowohl die zur Stromerzeugung genutzte Methanolmenge wie auch die permeierende Methanolmenge berücksichtigt.

15 Der Einfluß einer Temperaturvariation auf den Wärmehaushalt der Brennstoffzelle wird in Figur 3 verdeutlicht. Eine Temperaturerhöhung hat erhebliche Auswirkungen auf die Zellenabwärme. Die Wärmemenge nimmt exponentiell zur steigenden Temperatur ab. Die Brenn-

20 stoffzellenabwärme beträgt bei 60 °C 132,2 kW und fällt bei 90 °C auf einen Wert von 60,4 kW ab. Bei einer Betriebstemperatur von 110°C besitzt die Brennstoffzelle kaum noch Abwärme, d.h. mit zunehmender Betriebstemperatur müßte die Zelle beheizt werden, um die

25 Betriebstemperatur konstant halten zu können, d.h. der potentielle Systemwirkungsgrad sinkt bei Temperaturerhöhungen über 100 °C rapide. Bei einer Betriebstemperatur von 110 °C beträgt der potentielle Systemwirkungsgrad nur noch 5,8 %.

30

Figur 3 verdeutlicht den Einfluß der Brennstoffzellenstapel-Temperatur auf die Zellenabwärme Q_{BZ} und den Systemwirkungsgrad bei konstanter Zellspannung. Die Brennstoffzellenstapelbetriebsbedingungen sind: $U=400$

mV, $p_{Bz}=2,4$ bar, 1 M Methanol, $\lambda=2,5$,
 $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150$ °C, ohne Berücksichtigung der
Methanolpermeation. Bei der Variation der
Betriebstemperatur wurde eine höhere Betriebstemperatur
5 des katalytischen Brenners gewählt, um bei der
Vorwärmung des Brennstoffgemisches im Wärmeübertrager
WT3 genügend Wärme zur Verfügung stellen zu können.

Der Druck und zwar insbesondere der auf der Kathoden-
10 seite hat einen entscheidenden Einfluß auf den Gesamt-
wirkungsgrad. Mit steigendem Druck steigt der zur
Verdichtung erforderliche Eigenbedarf und des System-
wirkungsgrad sinkt. Allerdings führt eine Druckabsen-
kung zu Problemen beim Wärmemanagement. Figur 4 ver-
15 deutlicht diesen Einfluß des Druckes auf die Abwärme.
Mit sinkendem Kathodendruck nimmt die Abwärme des
Brennstoffzellenstapels stark ab.

20 Figur 4 zeigt den Einfluß des Kathodendruckes auf die
Brennstoffzellenabwärme. Die Betriebsbedingungen der
Brennstoffzelle sind: $U=400$ mV, $T_{Bz}=85$ °C, 1 M
Methanol, $\lambda=2,5$, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150$ °C, ohne
Berücksichtigung der Methanolpermeation.

Figur 5 zeigt den Einfluß des Luftverhältnisses auf die
Brennstoffzellenabwärme. Die Betriebsbedingungen sind:
 $U=400$ mV, $T_{Bz}=85$ °C, $p_{Bz}=1,5$ bar, 1 M Methanol,
 $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=125$ °C, ohne Berücksichtigung der
Methanolpermeation.

Auch das Luftverhältnis beeinflußt die Brennstoffzel-
lenabwärme, wie aus der Figur 5 hervorgeht. Je größer
die Luftpunkte sind, desto mehr Wärme kann aus der
35 Zelle ausgetragen werden. Da zudem die erforderliche

Verdichterleistung den Systemwirkungsgrad stark beeinflußt, unterstreicht dieses Ergebnis die Notwendigkeit, die Brennstoffzelle mit kleinen Luftverhältnissen zu betreiben.

5

Die Permeation von Methanol durch die Membran wurde in den vorherigen Betrachtungen vernachlässigt, da die Reduzierung der Permeation ein vorrangiges Ziel weiterer Entwicklungsanstrengungen ist. Berücksichtigt man 10 die Methanoldurchlässigkeit der Membran, so wird bei einer vollständigen Oxidation der permeierenden Methanolmenge an der Kathode zusätzlich die Oxidationsabwärme $\dot{q}_{\text{Perm,Ox}}$ frei, die den Wärmehaushalt des Brennstoffzellenstapels beeinflußt.

$$\dot{q}_{\text{Perm,Ox}} = \dot{n}_{\text{Methanol, perm}} \cdot H_u$$

Figur 6 zeigt die Berechnungsergebnisse. Eine Methanolpermeation von 0,01 kmol/kmol Protonen bewirkt bei einer Zunahme der Abwärme um 2,5 kW allerdings eine 20 Einbuße des Systemwirkungsgrades von rd. 2%-Punkten.

Figur 6 zeigt den Einfluß der Methanolpermeation auf den Wärmehaushalt und den Systemwirkungsgrad. Die Betriebsbedingungen sind: U=400 mV, pBz=2,4 bar, 1 M 25 Methanol, $\lambda=2,5$, $H_2O_{\text{perm}}/H^+=4$, $T_{\text{kat}}=125^\circ\text{C}$.

Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich alle auf eine Wasserpermeation (von der Anode zur Kathode durch die Membran hindurch) von 4 Wassermolekülen pro Proton. 30 Zusätzlich entsteht pro Proton ein halbes Wassermolekül durch die Kathodenreaktion. Eine Reduktion der im Kathodenraum zur Verdampfung zur Verfügung stehenden Wassermenge wirkt sich positiv auf die Wärmebilanz des Brennstoffzellenstapels aus. Eine methanolundurchläs-

sige Sperrsicht, die kein oder nur wenig Wasser durchläßt, könnte das Problem lösen. Figur 7 zeigt den Einfluß der permeierenden Wassermenge auf die Abwärme bei zwei unterschiedlichen Betriebspunkten (ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation). Nur die Wasserreduktion deutlich unter ein Molekül pro Proton bringt den erhofften Anstieg der Abwärme. Bei derartigen Betriebszuständen besteht allerdings die Gefahr, daß die Membran austrocknet.

10

Eine verfahrenstechnische Möglichkeit die Verdampfung des Reaktionswassers bzw. des permeierenden Wassers im Kathodenraum zu begrenzen, besteht in einer stärkeren Vorwärmung und Befeuchtung der Zuluft. Figur 8 zeigt die starke Zunahme der Zellenabwärme bei Anheben der Luftbefeuertemperatur. Die Luftbefeuertemperatur wurde zwischen 35 °C und 85 °C (BZ-Betriebstemperatur) variiert. Es wurde zusätzlich die reine Vorwärmung der bei 35 °C gesättigten Luft betrachtet. Die Erhöhung der Lufteintrittstemperatur ohne zusätzliche Befeuchtung hat nur schwache Auswirkungen auf die Wärmebilanz des Brennstoffzellenstapels.

Da die spezifischen Leistungswerte mit steigender Luftbefeuertemperatur abnehmen, sind diese Lösungs- vorschläge nicht sinnvoll. Auch systemtechnisch erweist es sich als schwierig, die zur Befeuchtung und Vorwärmung notwendige Wärmemenge auf dem entsprechenden Energieniveau ohne Abnahme des Systemwirkungsgrades zur Verfügung zu stellen.

Figur 8 zeigt die Abhängigkeit der Brennstoffzellenabwärme von der Temperatur der zugeführten Luft, wobei die Betriebsbedingungen sind: $T_{BZ}=85\text{ °C}$, $p_{BZ}=1,5$ bar, 1 M Methanol, $U=400\text{ mV}$; $\lambda=2,5$, $H_2O_{perm}/H^+=4$.

Den vorgenannten Ausführungen ist zu entnehmen, auf welche Parameter und in welcher Weise bei der Optimierung besonders zu achten ist.

5

Ziel der Optimierung der Betriebsparameter ist die Maximierung des Systemwirkungsgrades bei gleichzeitiger Minimierung des erforderlichen Kühlbedarfs des Brennstoffzellenstapels unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Parametern.

Aus den beschriebenen Einflußgrößen lassen sich für konstante Zellspannungen Kennfelder ermitteln, die sinnvolle Betriebsbereiche für Direkt-Methanol-Brennstoffzellensysteme mit flüssiger Brennstoffzufuhr hinsichtlich der Wärmebilanz eingrenzen. Figur 9 zeigt ein Beispiel für eine Zellspannung von 500 mV. Aus der Forderung eines niedrigen Kathodendrucks, um die erforderliche Verdichterleistung zu reduzieren, ergibt 15 sich als Konsequenz eine niedrige Betriebstemperatur der verwendeten Brennstoffzellen. Bei einer Temperatur von 110 °C muß bei einem Luftverhältnis von 1,75 der Kathodendruck mindestens 3 bar betragen, damit der Brennstoffzellenstapel überhaupt betrieben werden kann. 20

25 Betriebstemperaturen von 130 °C sind systemtechnisch nicht sinnvoll auch wenn sie bessere Leistungswerte für den Brennstoffzellenstapel versprechen. Sie erfordern einen Kathodendruck von ca. 6 bar, und der elektrische Eigenbedarf zur Luftverdichtung würde den Systemwir- 30 kungsgrad drastisch verringern. Die beschriebene Situation verschlechtert sich mit zunehmenden Zellspannungen und limitiert so für verschiedene Betriebspunkte der Zelle die erlaubten Betriebsparameter.

35 Figur 9 zeigt ein Betriebskennfeld einer flüssig

betriebenen DMFC bei $U=500$ mV, wobei die Betriebsbedingungen sind: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$.

Berücksichtigt man nun in einer Gesamtbetrachtung die 5 erreichbaren Systemwirkungsgrade, lassen sich Arbeitsfenster ermitteln, in denen der Betrieb am günstigsten ist, d.h. wenig Kühlbedarf bei hohen Wirkungsgraden.

Figur 10 zeigt die Berechnungsergebnisse bei einer 10 konstanten Zellspannung. Die höchsten Wirkungsgrade lassen sich bei niedrigen Betriebsdrücken erreichen. Die Nebenbedingung, den Kühlbedarf zu senken, führt zu optimalen Betriebsbedingungen von rd. 86 °C und 1,6 bar.

15 Berücksichtigt man die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zellspannung, so verlagert sich das beschriebene optimale Arbeitsfenster zu höheren Temperaturen und Drücken. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen 20 diesen Effekt. Figur 11 zeigt die Ergebnisse für eine Spannungszunahme von 5 mV bei einer Druckerhöhung von 1 bar bzw. 5 mV bei einem Betriebstemperaturanstieg von 1K ausgehend von einem Referenzpunkt von 500 mV bei 25 90 °C und 2 bar. Bei einer größeren Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck zeigt sich diese Verlagerung noch ausgeprägter (s. Figur 12).

Figur 10 zeigt das Betriebskennfeld bei konstanter Zellspannung $U=500$ mV, wobei die Betriebsbedingungen 30 sind: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150$ °C, $\lambda=2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation.

Figur 11 zeigt ein Betriebskennfeld bei näherungsweise temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen $U=f(T_BZ, 35 P_BZ)$ (5 mV/bar, 5 mV/K: bezogen auf den Referenzpunkt

U=500 mV bei 90 °C, 2 bar) (Brennstoffzellenstapelbetriebsbedingungen: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150^\circ C$, $\lambda=2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation).

5

Figur 12 zeigt ein Betriebskennfeld bei temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen U=f(T_{BZ} , P_{BZ}) (10 mV/bar, 10 mV/K: bezogen auf den Referenzpunkt U=500 mV bei 90 °C, 2 bar) (Brennstoffzellenstapelbetriebs-
10 bedingungen: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150^\circ C$, $\lambda=2$, ohne Berücksichtigung der Methanolpermeation).

Bei den folgenden Betrachtungen wird zusätzlich die Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt. Es wurde bereits experimentell nachgewiesen, daß mit steigender Betriebstemperatur die permeierende Methanolmenge zunimmt. Die Berechnungen führen zu den folgenden Ergebnissen. Die erreichbaren Systemwirkungsgrade nehmen deutlich ab. Insgesamt verschiebt sich bei konstanten Spannungen der Arbeits-
15 bereich mit den höchsten Wirkungsgraden zu niedrigen Temperaturen und Drücken. Bei diesen Betriebsparametern liegt allerdings ein hoher Kühlbedarf vor. Die Reduzierung des Kühlbedarfs ist jedoch mit Wirkungsgradeinbußen verknüpft, wie der Figur 13 zu entnehmen ist.

20

Figur 13 zeigt ein Betriebskennfeld bei konstanter Zellspannung U=500 mV (Brennstoffzellenstapelbetriebs-
bedingungen: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150^\circ C$, $\lambda=2$, mit Berücksichtigung der Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur).

Die nachfolgende zusätzliche Berücksichtigung der Spannungszunahme mit steigender Brennstoffzellenstapeltemperatur und steigendem Druck (in diesem Fall beispielhaft eine Spannungszunahme von 20 mV bei einer Drucker-

höhung von 1 bar bzw. 5 mV bei einem Betriebstemperaturanstieg von 1K ausgehend von einem Referenzpunkt von 500 mV bei 90 °C und 2 bar) bei gleichzeitiger Abhängigkeit der Methanolpermeation von der Temperatur führt 5 zu einer eindeutigeren Eingrenzung optimaler Betriebsparameter. Niedrige Drücke führen bei Temperaturen über 85 °C zu den höchsten Systemwirkungsgraden bei gleichzeitig geringer erforderlicher Kühlleistung (siehe Figur 14).

10 Figur 14 zeigt ein Betriebskennfeld bei temperatur- und druckabhängigen Zellspannungen $U=f(T_{BZ}, P_{BZ})$ (20 mV/bar, 5 mV/K: bezogen auf den Referenzpunkt U=500 mV bei 90 °C, 2 bar) (Brennstoffzellenstapelbetriebs- 15 bedingungen: 1 M Methanol, $H_2O_{perm}/H^+=4$, $T_{kat}=150°C$, $\lambda=2$, mit Berücksichtigung der Methanolpermeation in Abhängigkeit von der Temperatur).

20 Anhand von Figur 10 wird nun die Durchführung des anspruchsgemäßen Verfahrens verdeutlicht. Gezeigt wird ein Betriebskennfeld einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle bei einer konstanten Zellspannung von 500 mV dargestellt. Als Brennstoff wird ein kmol/h Methanol eingesetzt.

Die Wasserpermeation beträgt 4 Wassermoleküle pro Proton. Hierunter ist zu verstehen, daß von der Anoden- 30 seite ein Wasserstoffmolekül durch die Membran hindurch zur Kathodenseite gelangt, wenn zugleich 4 Protonen die Membran passieren.

Im Betriebskennfeld gemäß Fig. 10 ist der auf der Kathodenseite herrschende Druck gegen die Temperatur 35 aufgetragen. Die punktierten Linien in Fig. 1 zeigen

den Verlauf von erreichbaren Systemwirkungsgraden. Die ansteigenden durchgezogenen Linien geben die durch die Brennstoffzelle erzeugte überschüssige Wärme, also die Abwärme an. Durch Fettdruck wird die Linie hervorgehoben, bei der die Abwärme = 0 ist. Links von dieser fettgedruckten Linie aus gesehen, wird durch die Brennstoffzelle Abwärme erzeugt. Eine überschüssige Abwärme wird hier mit negativen Zahlen angegeben. Rechts von der fettgedruckten Linie muß der Brennstoffzelle für den Betrieb extern Wärme zugeführt werden.

Im folgenden wird von einem in der Praxis erzielbaren maximalen Systemwirkungsgrad der Brennstoffzelle von 0,4, also 40% ausgegangen. Die durch die Brennstoffzelle erzeugte elektrische Leistung betrage 100 KW. In der Figur ist durch Schraffur ein Fenster eingezeichnet. Das Fenster umfaßt Abwärmen von 0 bis 50 KW (da die negativen Zahlen die Abwärme in KW wiedergeben). Das Fenster erstreckt sich ferner von einem Systemwirkungsgrad von 0,4 bis 0,36. Es erstreckt sich folglich vom maximal in der Praxis erzielbaren Systemwirkungsgrad bis zu einem Systemwirkungsgrad, der 10 % geringer ist als der in der Praxis maximal erzielbare.

Erfnungsgemäß sind Druck und Temperatur nun so zu wählen, daß diese sich im Bereich des Fensters befinden. Beispielsweise kann die Temperatur 90° C und der auf der Kathodenseite herrschende Druck 2,0 bar betragen, um erfungsgemäß zu guten Betriebsbedingungen zu gelangen.

In Figur 11 wird gezeigt, wie sich das Betriebskennfeld bei Veränderung sonstiger Bedingungen verändern kann. Hier verlaufen die Graphen für den Systemwirkungsgrad sowie für die Abwärme im wesentlichen parallel. An-

stelle eines abgeschlossenen Fensters resultiert dann ein Streifen, der für die Wahl von Druck und Temperatur maßgeblich ist.

- 5 Grundsätzlich kann das Verfahren auch für gasförmige Brennstoffe vorgesehen werden. Allerdings muß ein mit gasförmigem Methanol betriebener Brennstoffzellenstapel stets gekühlt werden. Die Abwärme tritt daher nicht als Randbedingung des Optimierungsproblems auf. Unter
- 10 diesen Voraussetzungen bezieht sich die erfindungsgerüste Lehre auf Brennstoffzellen, die mit flüssigem Brennstoff betrieben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einstellen von dem Druck auf der Kathodenseite sowie der Betriebstemperatur einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle, die mit flüssigem Brennstoff betrieben wird, indem der vorgenannte Druck und die vorgenannte Temperatur so gewählt werden, daß einerseits der in der Praxis maximal erzielbare Systemwirkungsgrad im wesentlichen erreicht und andererseits durch die Brennstoffzelle eine Abwärme erzeugt wird, die wesentlich unterhalb der durch die Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Leistung liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Druck gegen die Temperatur bei konstanter Spannung der Brennstoffzelle aufgetragen wird, in dieses Diagramm die Kennlinien für den Systemwirkungsgrad und für die Abwärme eingetragen werden, ein Bereich in dem Diagramm so ausgewählt wird, daß dieser Bereich Abwärmem von 0 bis halber Leistung der erzeugten elektrischen Leistung der Brennstoffzelle einschließt und ferner Systemwirkungsgrade umfaßt, die zwischen dem in der Praxis maximal erzielbaren Systemwirkungsgrad und 90% davon liegen und ein Druck-Temperatur-Paar aus diesem Bereich als Kathodendruck und Betriebstemperatur für die Brennstoffzelle gewählt werden.

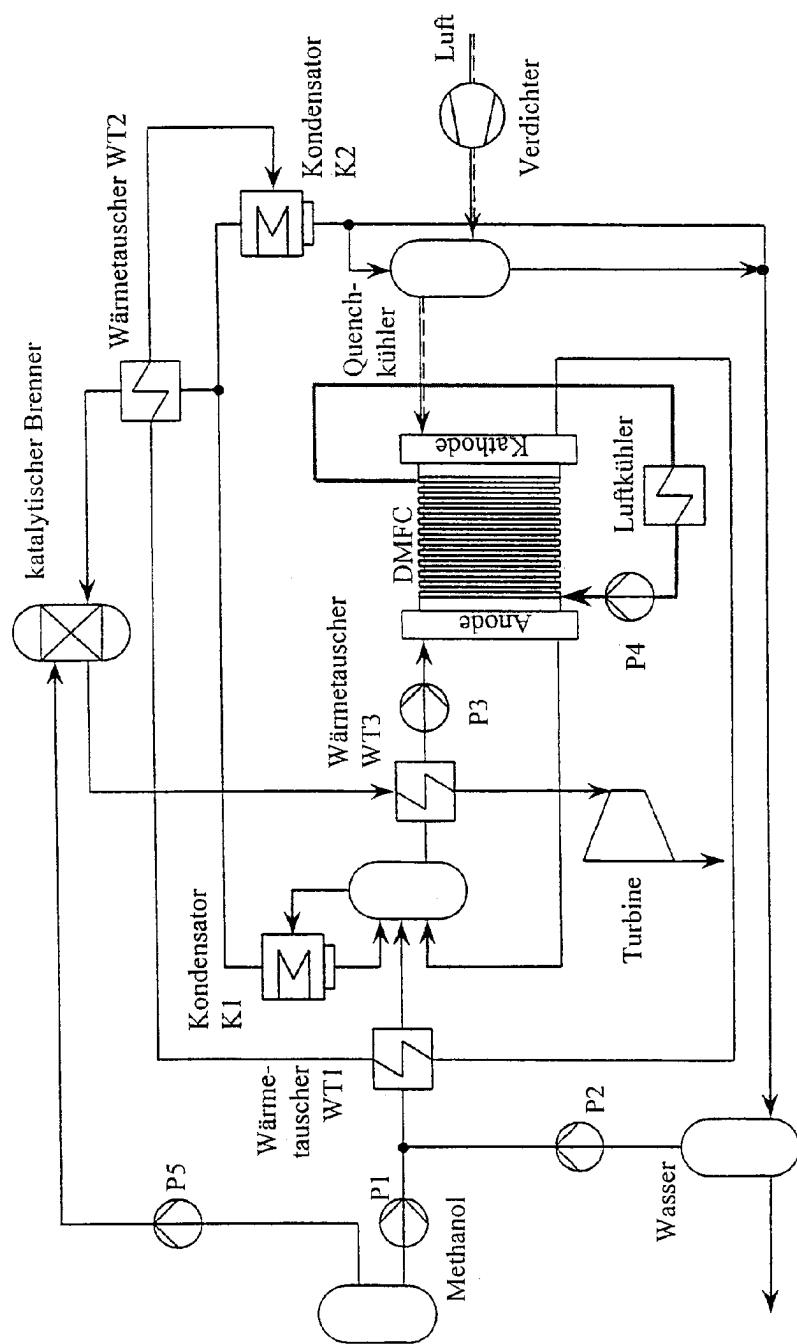


Figure 1

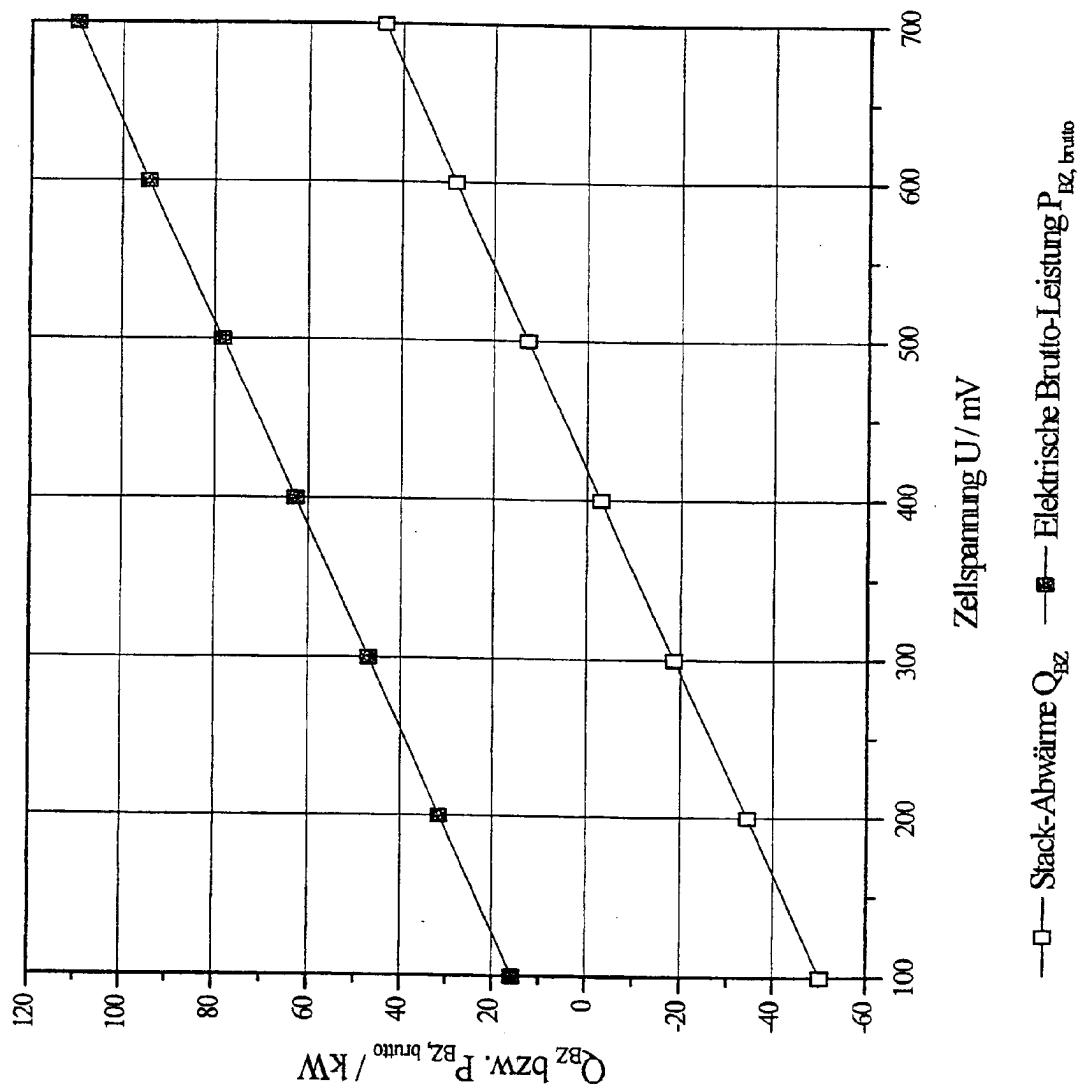
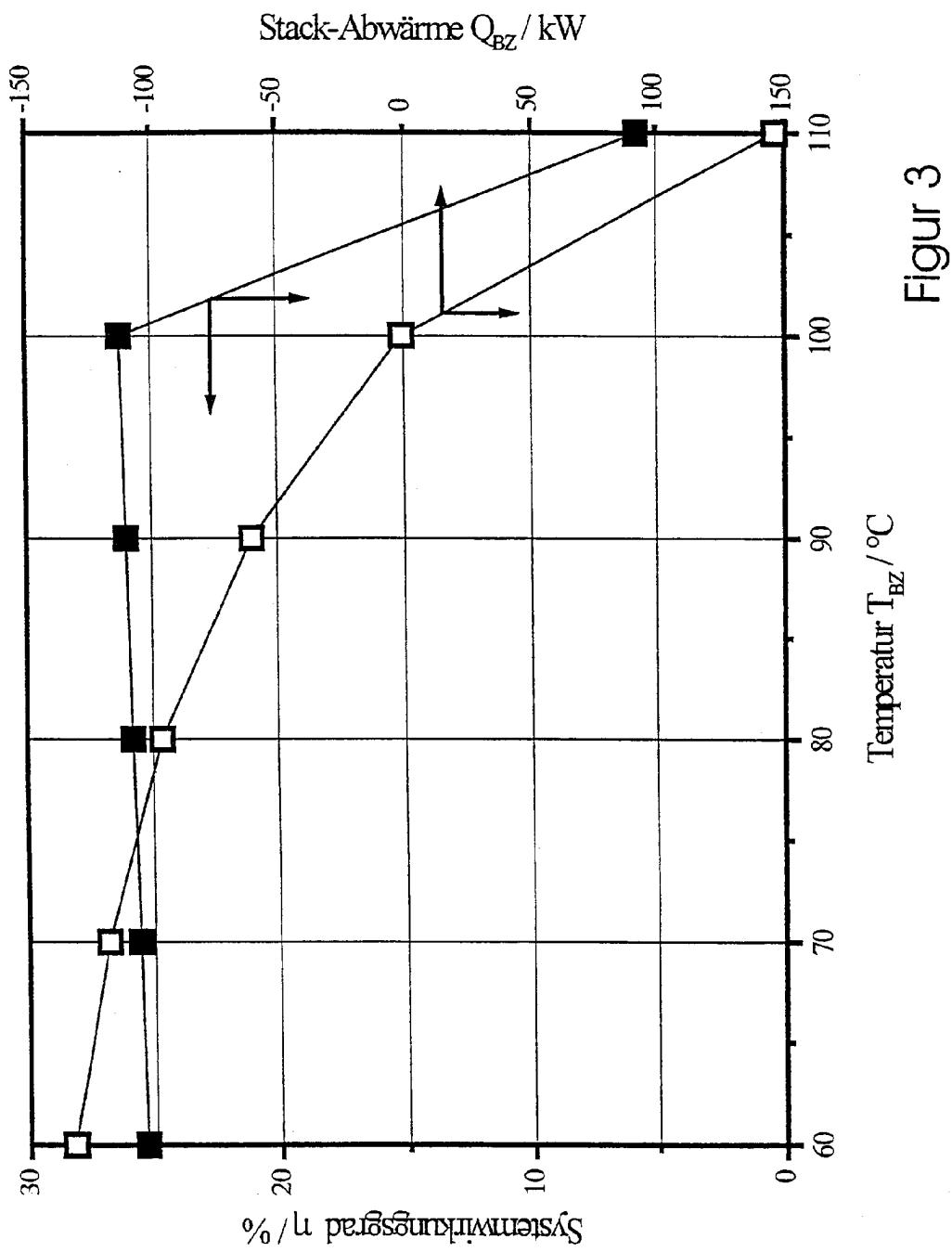
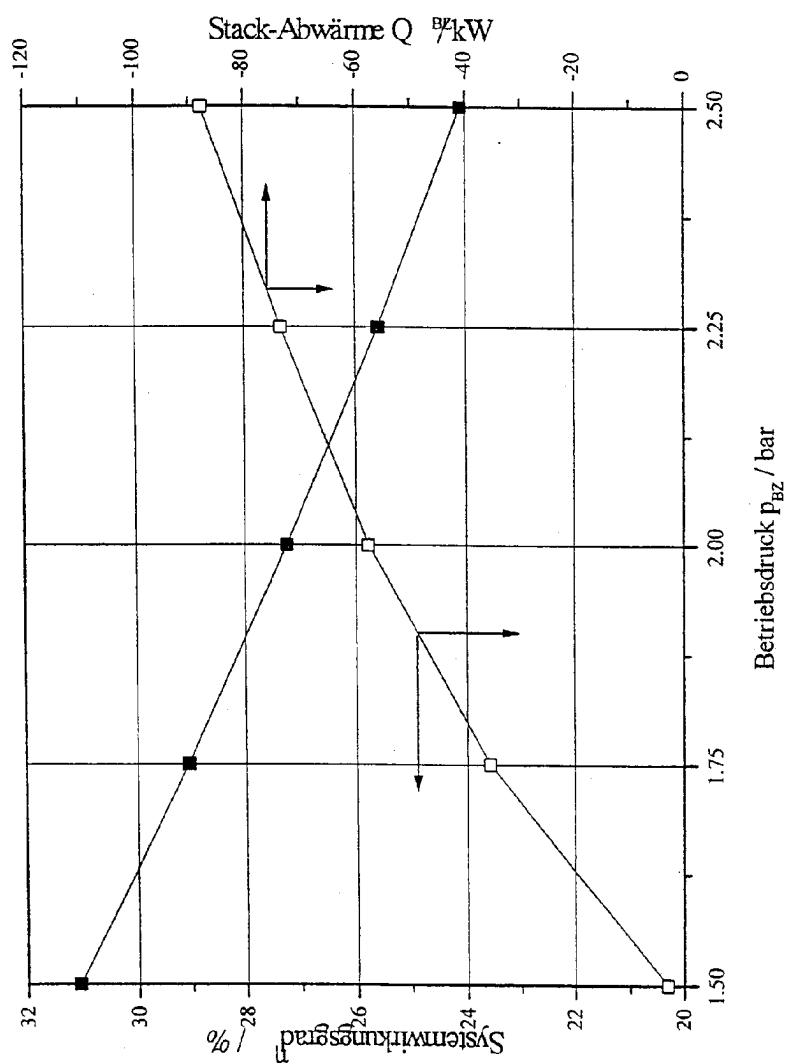


Figure 2

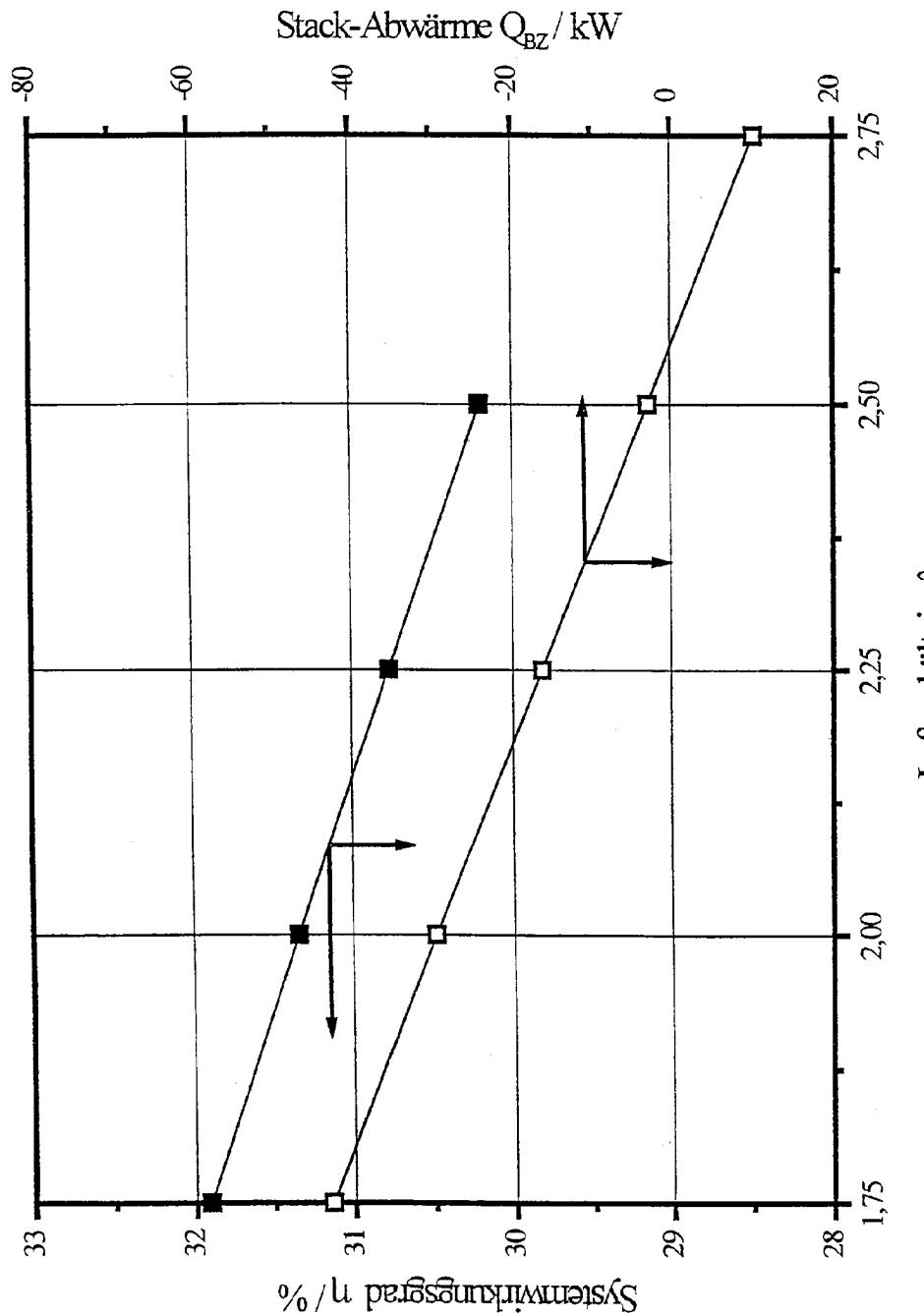


Figur 3



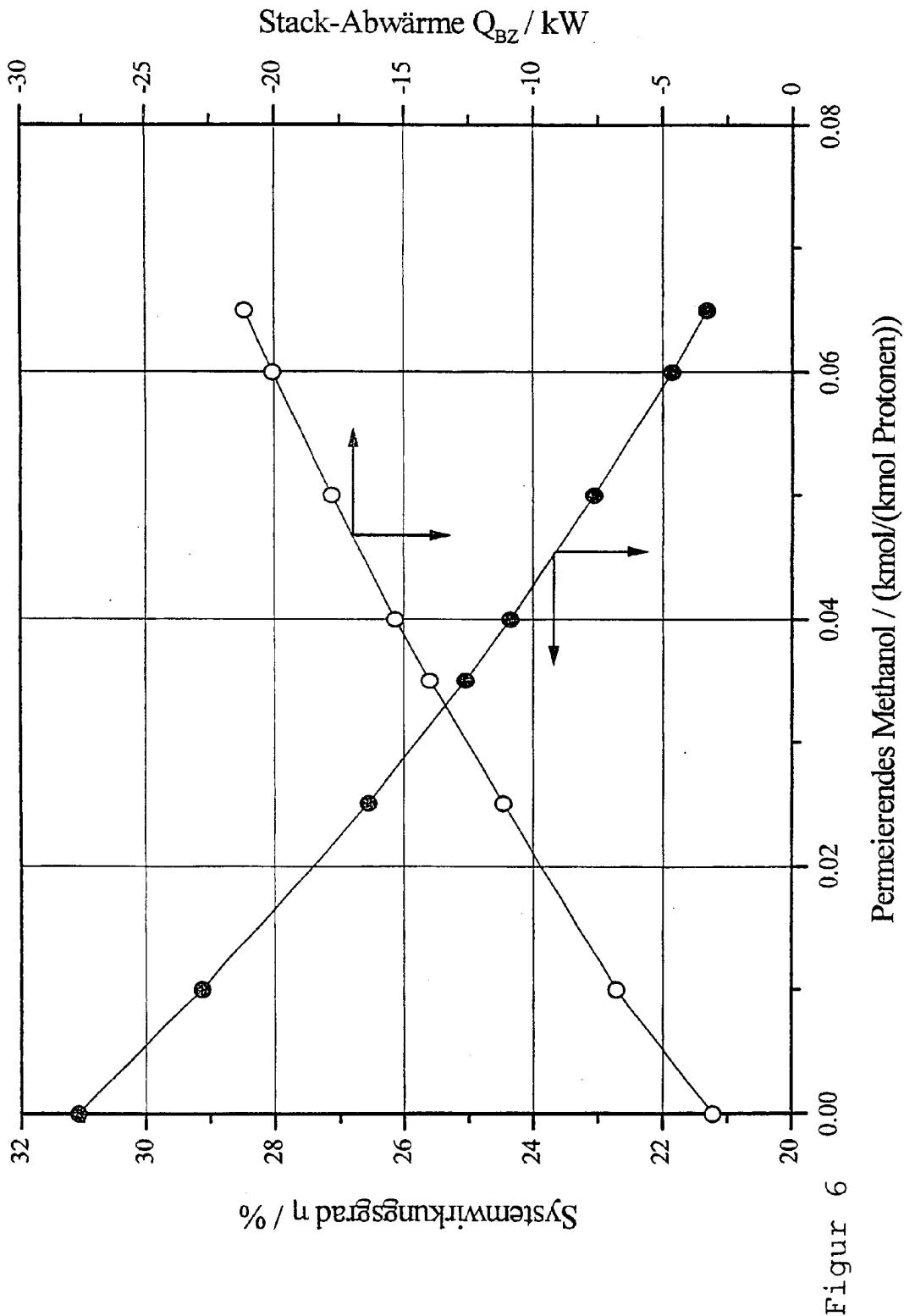
Figur 4

5/14



Figur 5

6/14



Figur 6

7/14

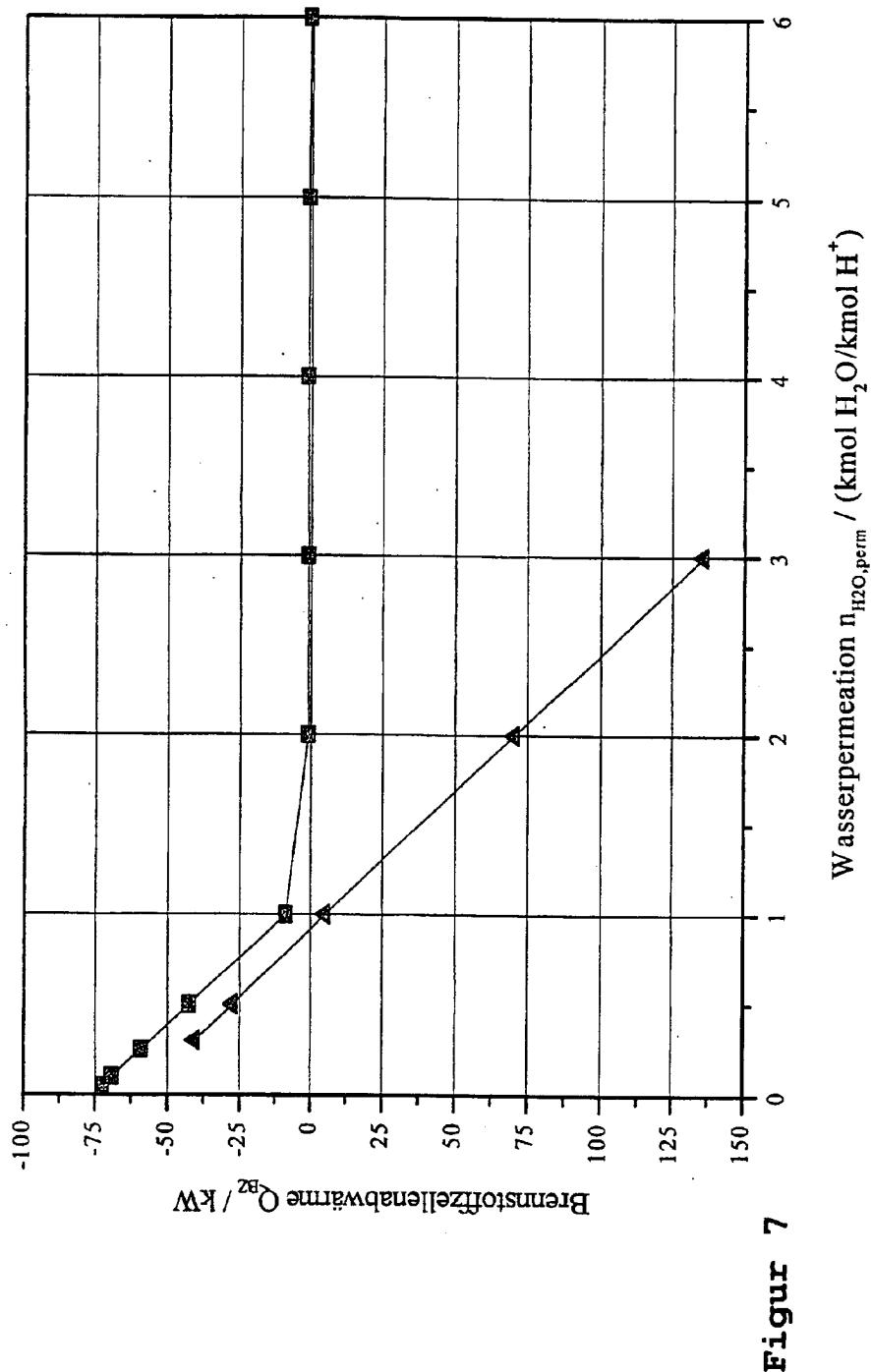
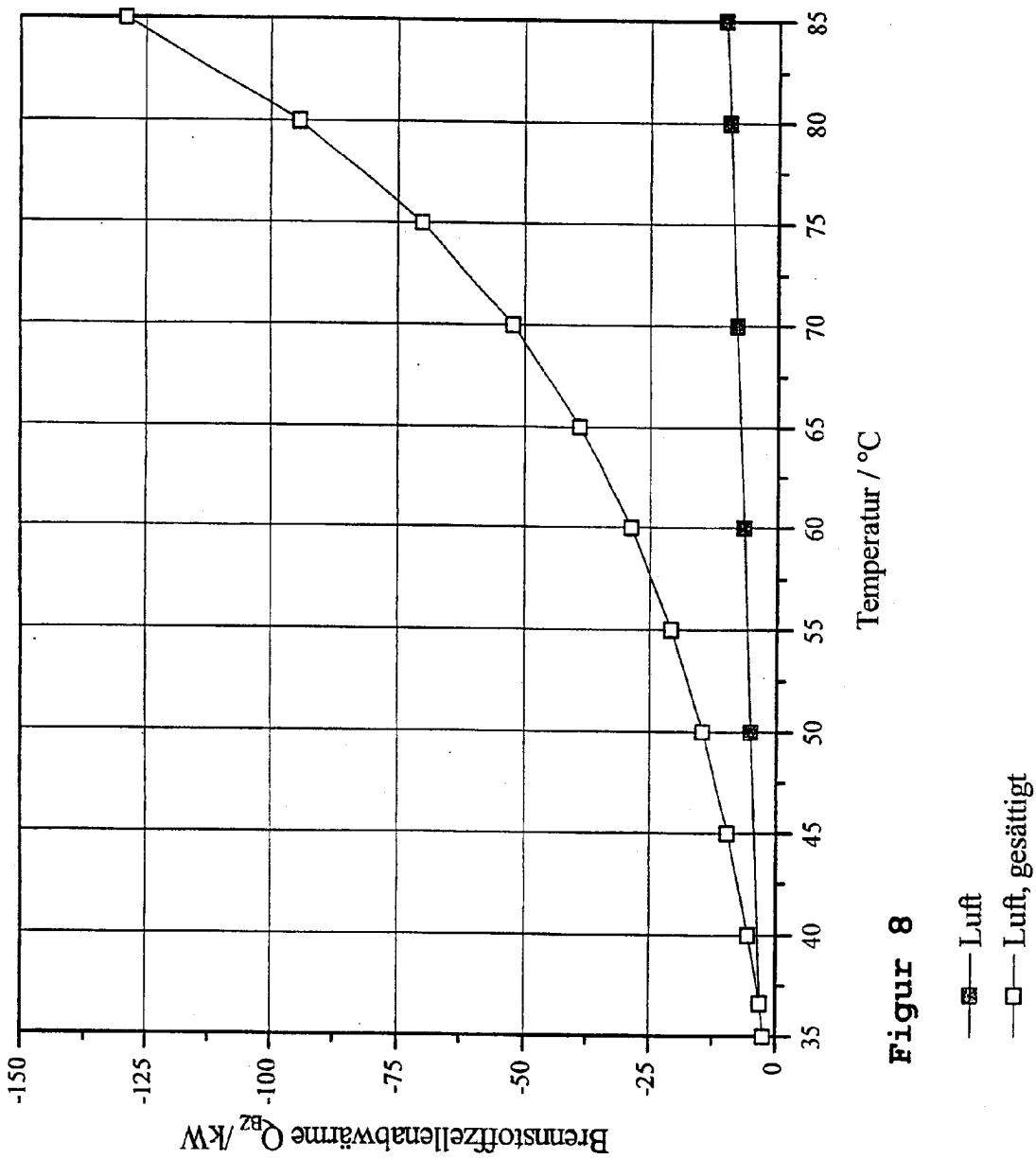
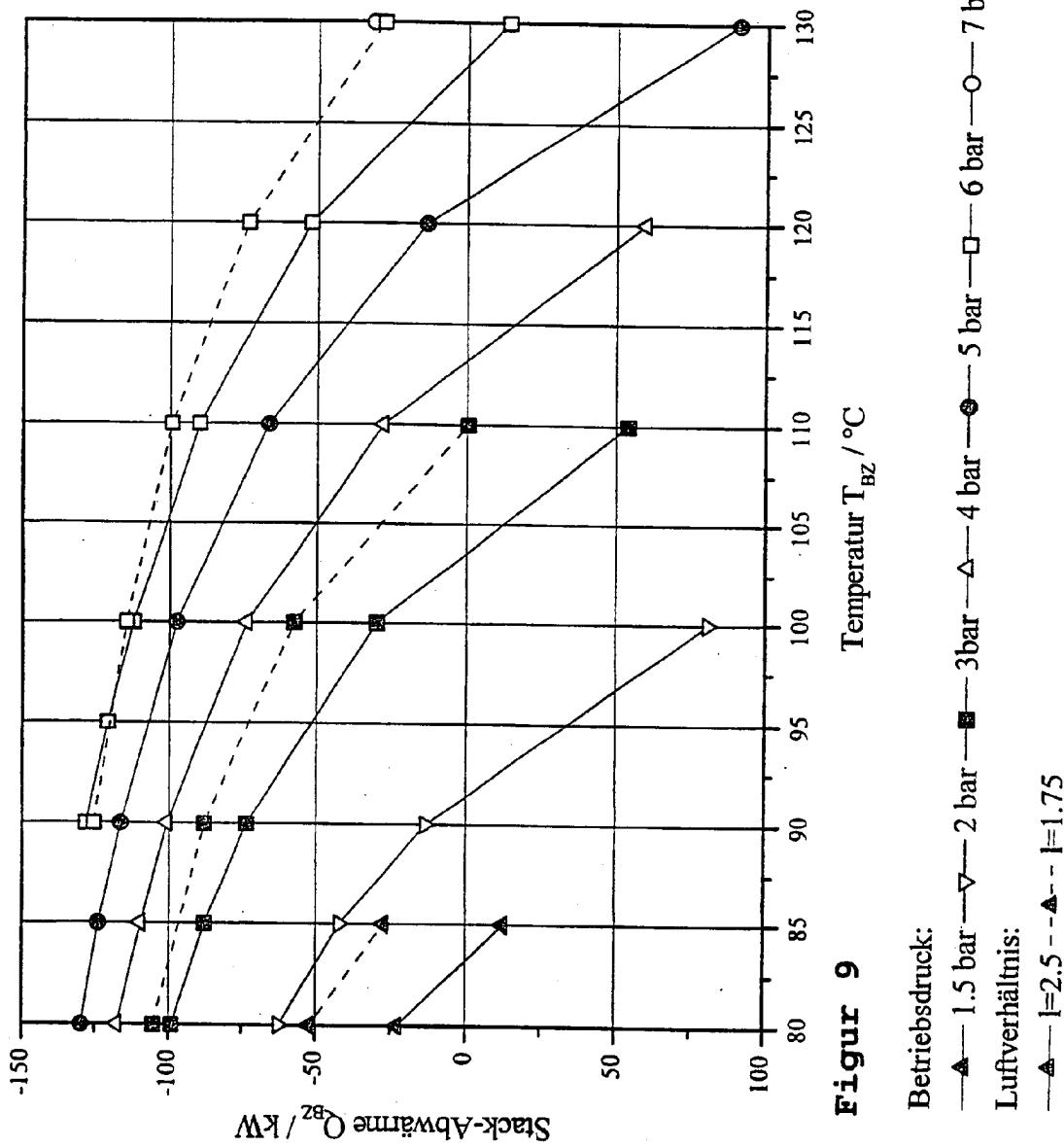


Figure 7

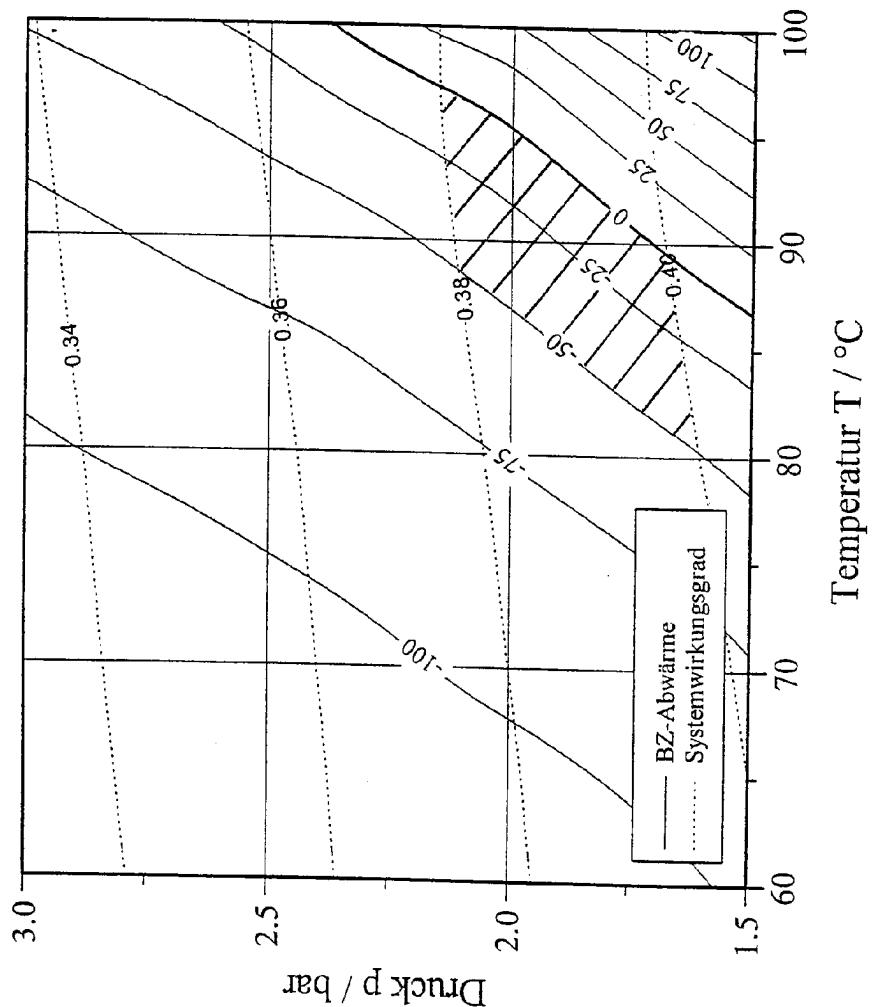
Betriebsbedingungen:

- $T_{BZ} = 85^\circ\text{C}, p=1,5 \text{ bar}, 1M, u=450 \text{ mV}, \lambda=2,5$
- ▲— $T_{BZ} = 130^\circ\text{C}, p=4 \text{ bar}, 1M, u=450 \text{ mV}, \lambda=2,5$



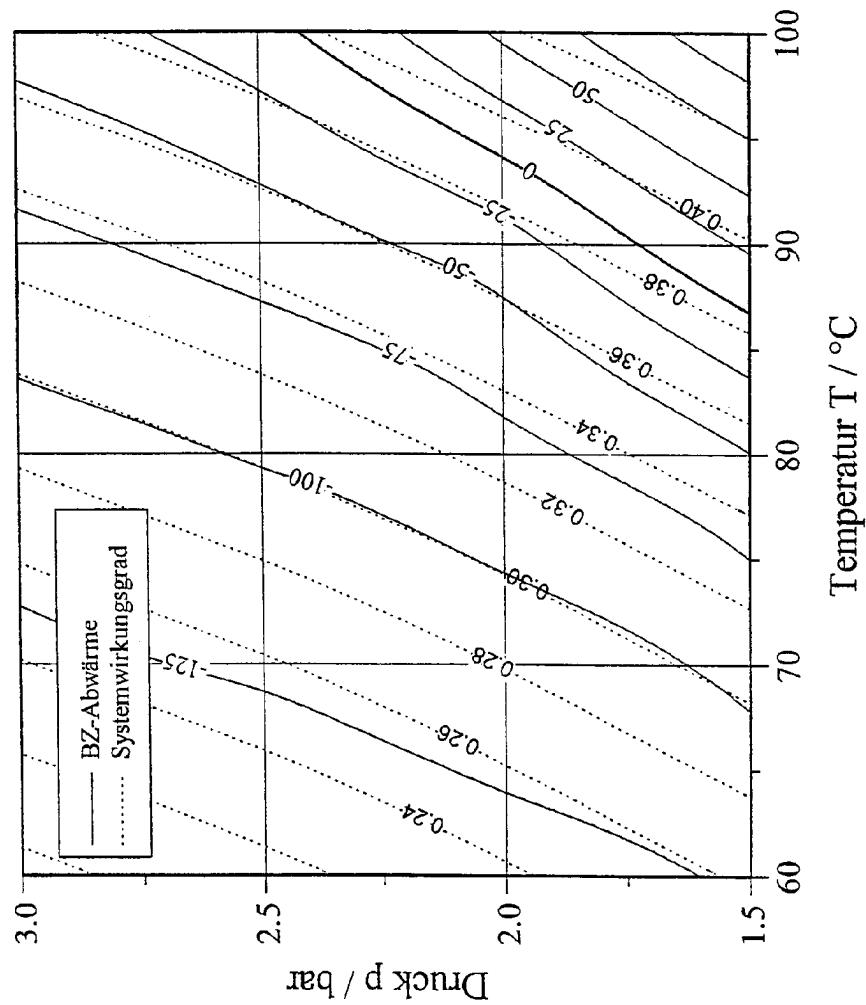


Figur 9
Temperatur T_{BZ} / °C

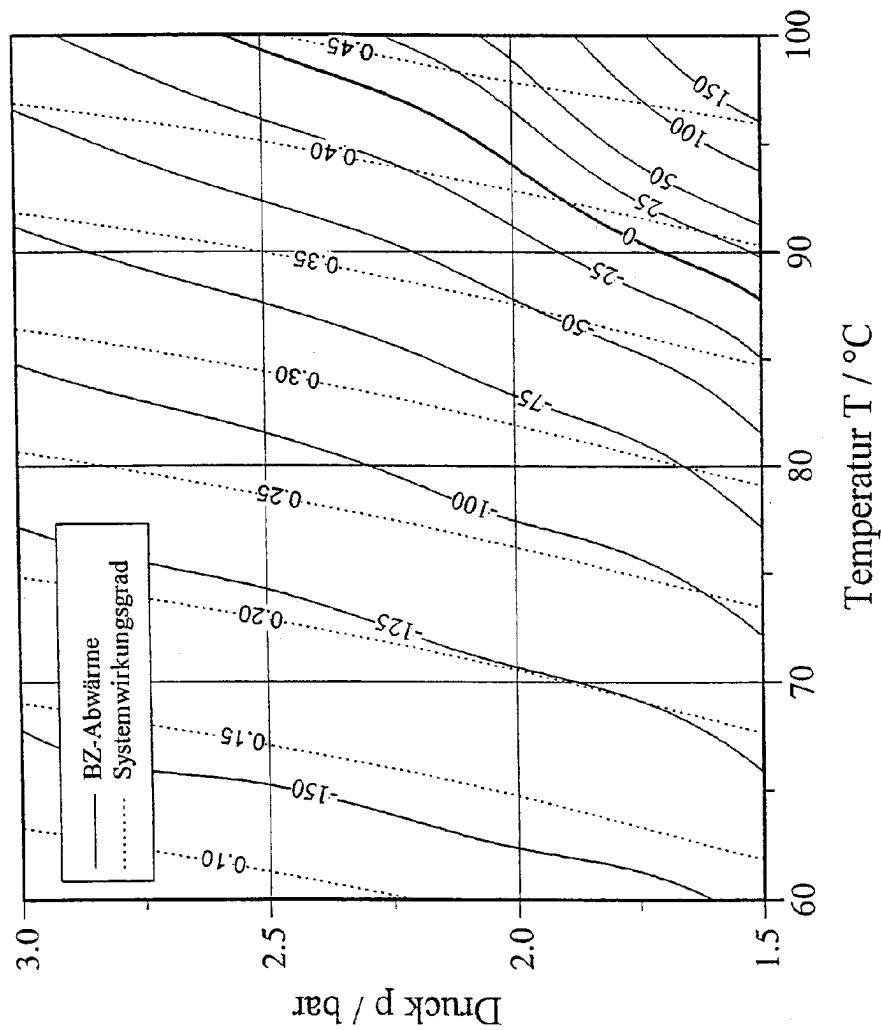


Figur 10

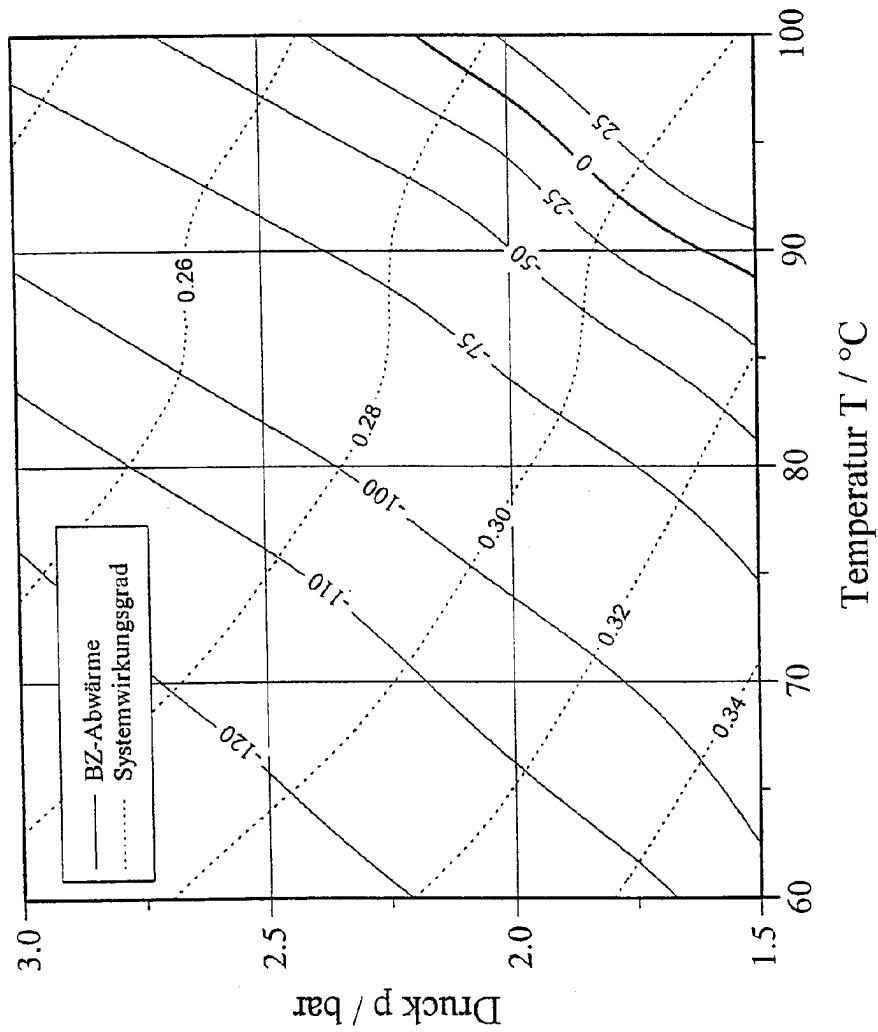
Figur 11



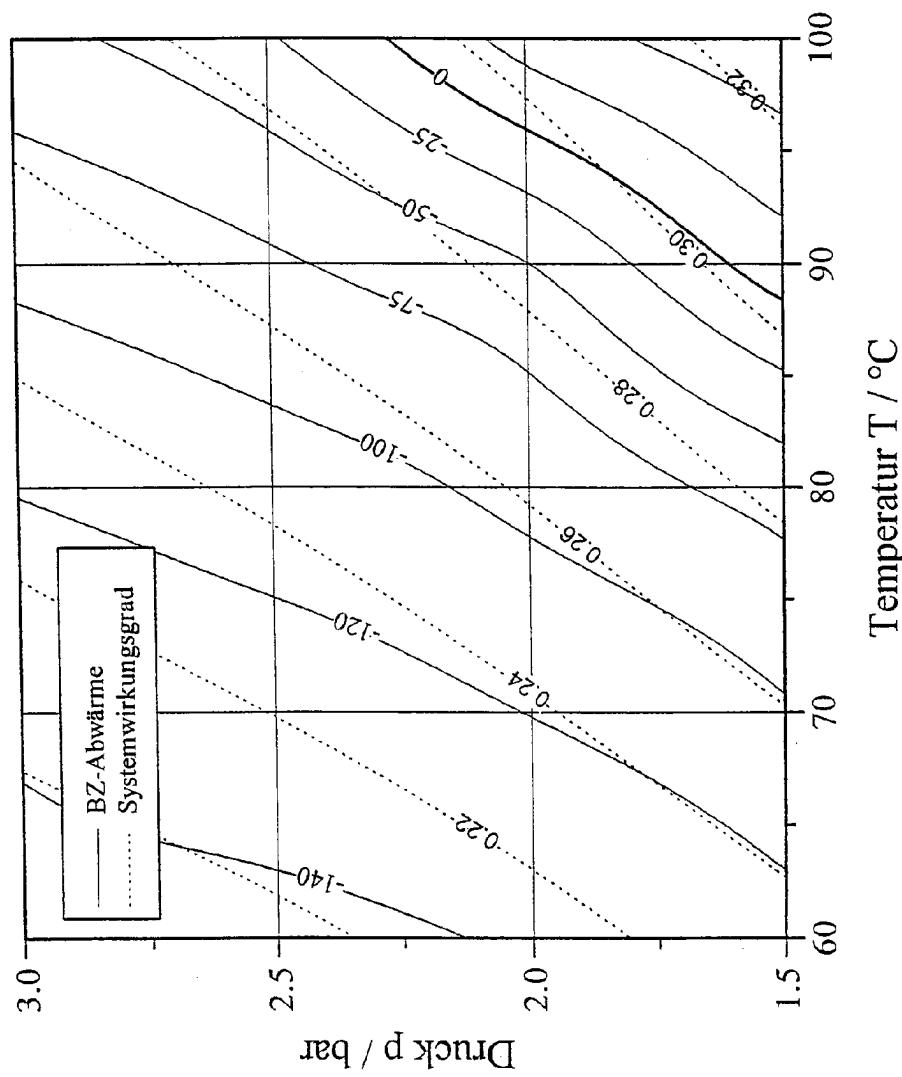
Figur 12



Figur 13



Figur 14



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: ai Application No
PCT/EP 00/09692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 29 265 A (SIEMENS AG) 22 January 1998 (1998-01-22) the whole document ----	1
A	DE 42 01 795 A (SIEMENS AG) 29 July 1993 (1993-07-29) the whole document -----	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

22/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/09692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19629265 A	22-01-1998	NONE	
DE 4201795 A	29-07-1993	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen

PCT/EP 00/09692

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 29 265 A (SIEMENS AG) 22. Januar 1998 (1998-01-22) das ganze Dokument ----	1
A	DE 42 01 795 A (SIEMENS AG) 29. Juli 1993 (1993-07-29) das ganze Dokument ----	1,2

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

22/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 00/09692

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19629265 A	22-01-1998	KEINE	
DE 4201795 A	29-07-1993	KEINE	